

International Application No:)
PCT/KR01/00037)
International Filing Date:)
10 January 2001) Our Ref.: B-4309PCT 619079-8
For: "HIGH CRYSTALLINE)
POLYPROPYLENE MICROPOROUS)
MEMBRANE, MULTICOMPONENT)
MICROPOROUS MEMBRANE AND)
METHODS FOR PREPARING THE SAME") Date: September 7, 2001

35 U.S.C. 119 CLAIM TO PRIORITY

Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Attn: United States Designated/Elected Office (DO/EO/US)

Sir:

Prior PCT International Application No. PCT/KR01/00037,
designating the U.S., claims foreign priority as follows:

<u>COUNTRY</u>	<u>FILING DATE</u>	<u>SERIAL NUMBER</u>
KOREA	10 January 2000	2000-892
KOREA	17 April 2000	2000-20101

The certified copies have been filed in prior PCT International
Patent Application No. PCT/KR01/00037.

Applicants hereby confirm that this claim for priority applies to
the above-identified U.S. International stage application.

Respectfully submitted,



Richard P. Berg
Reg. No. 28,145
Attorney for Applicant
LADAS & PARRY
5670 Wilshire Boulevard #2100
Los Angeles, California 90036
(323) 934-2300

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/9360

PCT/KR 01/00037

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

RO/KR	10. 01. 2001
REC'D 06 FEB 2001	
WIPO	PCT

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

E3U

KR01/37

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 892 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 01월 10일
Date of Application

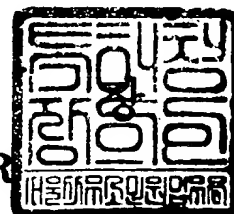
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s)



2000 년 08 월 09 일

특허청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.01.10
【발명의 명칭】	고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Microporous membrane of high crystalline polypropylene and preparation method thereof
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	1999-011897-6
【대리인】	
【성명】	송병옥
【대리인코드】	9-1998-000288-0
【포괄위임등록번호】	1999-011898-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, SANG YOUNG
【주민등록번호】	681215-1079318
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지아파트 5동 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안병인
【성명의 영문표기】	AHN, BYEONG IN
【주민등록번호】	700325-1227011
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 316동 1001호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

임성갑

【성명의 영문표기】

IM, SUNG GAP

【주민등록번호】

731223-1070311

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지아파트 3동 405호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

박순용

【성명의 영문표기】

PARK, SOON YONG

【주민등록번호】

740822-1932122

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 386-1 엘지사택 3동 516호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

송헌식

【성명의 영문표기】

SONG, HEON SIK

【주민등록번호】

570722-1036718

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지사택 9동 502호

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 김성

기 (인) 대리인

송병옥 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

3 면 3,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

32,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 결정화도가 50% 이상이고 아이소탁티시티(isotacticity)가 매우 높은 고결정성 폴리프로필렌을 이용하여 원판 필름을 제조하는 단계, 어닐링 단계, 저온연신 단계, 고온연신 단계 및 열고정 단계를 포함하는 방법으로 미세 기공막을 제조함으로써 우수한 투과성 및 기계적 물성을 갖는 폴리프로필렌 미세 기공막을 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

미세기공막, 고결정성, 폴리프로필렌, 투과, 어닐링

【명세서】**【발명의 명칭】**

고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막 및 이의 제조방법{Microporous membrane of high crystalline polypropylene and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1의 고결정성 폴리프로필렌을 이용하여 제조된 미세 기공막의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진이고,

도 2는 본 발명의 비교예 1의 일반 폴리프로필렌을 이용하여 제조된 미세 기공막의 주사 전자 현미경 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 결정화도가 50% 이상이고 아이소택티시티(isotacticity)가 매우 높은 고결정성 폴리프로필렌(High Crystalline Polypropylene, HCPP)을 이용하여 원판 필름을 제조하는 단계, 어닐링 단계, 저온연신 단계, 고온연신 단계 및 열고정 단계로 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 미세 기공막은 공기 정화, 수처리 등과 같은 여과 막, 전기 분해 또는 전지 등에서

격리막(separator)으로서의 이용, 가스 교환 막, 인공 장기 등에서의 이용, 각종 음료 정화, 효소의 정제 등 다양한 분야에 널리 이용되고 있는데, 특히 미세 기공막은 전지(특히, 리튬 이온 전지)에서 격리막으로서의 중요성이 증대하고 있다.

<7> 격리막은 기본적으로 양극(anode)과 음극(cathode)을 격리하고, 두 극 사이의 용융 접합에 의한 단락을 방지하는 동시에 전해질 또는 이온을 통과시키는 역할을 한다. 전지의 종류, 전해질의 화학계 등에 따라 여러 가지 다양한 격리막이 사용되고 있으나, 리튬 이온 전지에서는 종래 다른 전지에서 사용된 격리막과는 다른 특성이 요구되고 있어 최근 다양한 연구 개발이 진행되고 있다. 종래 건전지에 사용된 일반적인 격리막의 소재로는 셀룰로오스 및 부직포 등이 있으나, 이것들은 전지에서 요구하는 전술한 특성을 만족시키기 어렵기 때문에 합성수지 재료를 이용한 새로운 미세 다공성 격리막이 개발되었다.

<8> 리튬이온 전지에서는 전해액으로 활성이 높은 유기 용매를 사용하기 때문에 유기 용매와의 반응성이 낮고 제조비용이 저가인 폴리올레핀계 수지가 사용되는데, 폴리올레핀계 수지 이외의 재질에 관해서는 리튬이온 전지용 격리막으로서 현재까지 실용화된 것은 없다.

<9> 폴리올레핀계 수지를 이용하여 원판 필름(precursor film)을 제조하는 방법은 이론적 또는 실험실 규모로 이용할 수 있는 공정은 많이 있을 수 있으나, 현재 시판되고 있는 격리막 제조방법은 충전제(filler) 또는 왁스(wax) 및 용매를 사용하는 습식법과 용매를 사용하지 않는 건식법 단지 2종류뿐이다. 또한 이들 방법으로부터 미다공을 형성하는데 관련된 연신 공정은 1축법과 2축법이 있다.

<10> 상기 건식법은 습식법에 비하여 우선 광폭의 원판 필름 제조가 가능하고 생산 공정

이 비교적 용이하며, 용제를 사용하지 않으므로 우수한 제조 환경을 가질 수 있고 대량 생산이 용이하다는 장점을 갖는다. 건식법을 이용하여 미세 기공막을 제조하는 방법은 미국특허 제3,679,538호와 제3,801,692호 등에서 제시한 바와 같이 연속적인 냉연신(cold stretching)과 고온 연신(hot stretching) 공정을 포함한다. 일반적으로 이 공정들은 높은 결정화도 및 탄성(elasticity)을 갖는 원판 필름을 냉연신 공정을 거쳐 연속적으로 고온 연신시켜 미세 기공을 형성시킨 후, 열 고정(heat setting)에 의해 막 형성이 완성되는 일련의 공정들을 포함한다. 연속적인 냉연신 및 고온 연신 공정에 대한 특별한 기술들이 미국특허 제3,843,761호 및 제4,238,459호에 개시되어 있다. 상기 개시된 기술들은 어닐링(annealing)된 원판 필름을 초기에 냉연신시키고 이어서 다단계 고온 연신시키는 방법들을 포함한다. 또한, 미국특허 제5,013,439호에서는 연속적인 냉연신 및 고온 연신 공정에서 다단계 냉연신 공정을 이용함으로써 기공 크기(pore size)가 감소하고, 기공 밀도(pore density)가 증가된 막을 제조할 수 있다고 개시하고 있다. 미국특허 제5,385,777호 및 제5,480,745호에 따르면 리튬 이온 전지의 안전성을 향상시키기 위하여 폴리에틸렌(PE)/폴리프로필렌(PP) 블렌드계를 이용하여 전술한 연속적인 다단계 냉연신 및 고온 연신 공정을 거쳐 미세 기공막을 제조하는 것에 대하여 개시하고 있다.

<11> 또한, 건식법을 이용하여 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 적층(lamination)시켜 리튬 이온 전지 격리막을 제조한 방법은 유럽공개공보 제715,364호, 제718,901호 및 제723,304호 및 미국특허 제5,240,655호, 제5,342,695호 및 제5,472,792호, 일본공개공보 평4-181651호 등에 개시되어 있다. 이와 같이 결정성 고분자를 소재로 하여 분리막을

제조하는 건식법에서는 냉연신을 통해 상대적으로 약한 무정형(amorphous region)부분이 파열되어 기공이 형성되는데, 제조 공정 자체가 순수 고분자만을 사용하므로 용매 오염 등의 문제가 전혀 없는 청정 공정(clean process)이라는 장점을 가지고 있으나, 이 공정으로 제조된 분리막은 막의 다공성 및 기공의 크기가 다소 떨어지고 기공 크기 및 모양의 균일한 조절이 어려우며 분리막의 형태를 유지시키기 위하여 연신율의 증가에도 한계가 있으므로 다공성을 향상시키는데 어려움이 있다.

<12> 또한, 종래에는 고결정성 폴리프로필렌을 이용하여 전지용 격리막을 제조한 바가 없었으나, 본 발명의 연구자들은 고결정성 폴리프로필렌으로 제조된 막의 통기도가 범용 폴리프로필렌으로 제조된 막의 통기도보다 매우 우수한 것을 밝혀내고 통기도 특성이 더 요구되는 전지용 격리막 분야에 고결정성 폴리프로필렌을 사용하고자 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은

<14> 균일한 기공 크기 분포, 높은 기공 밀도 및 다공성을 갖는 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 다른 목적은 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 원판 필름을 제조하는 단계, 어닐링 단계, 저온연신 단계, 고온연신 단계 및 열고정 단계로 균일한 기공 크기 분포, 높은 기공 밀도 및 다공성을 갖는 미세 기공막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<16> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조된 미세 기공막을 이용하여 전지용 투과 특성

및 기계적 물성이 우수한 전지용 격리막, 특히 리튬이온 또는 리튬이온 폴리머 전지용 격리막을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <18> a) 고결정성 폴리프로필렌의 원판 필름을 제조하는 단계;
- <19> b) 상기 원판 필름을 어닐링하는 단계;
- <20> c) 상기 어닐링된 원판 필름을 저온 연신하는 단계;
- <21> d) 상기 저온 연신된 필름을 고온 연신하는 단계; 및
- <22> e) 상기 고온 연신된 필름을 열고정시키는 단계
- <23> 를 포함하는 건식법으로 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막의 제조방법을 제공한다.
- <24> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <25> 먼저 본 발명의 미세 기공막을 제조하는데 사용되는 고결정성 폴리프로필렌에 대하여 상세하게 설명하고, 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막을 제조하는 방법에 대하여 상세하게 설명한 후, 본 발명의 미세 기공막을 이용한 전지용 격리막에 대하여 상세하게 설명한다.
- <26> 본 발명에서 미세 기공막을 제조하는데 사용하는 고결정성 폴리프로필렌은 일반적으로 사용되는 범용 폴리프로필렌의 결정화도가 50% 미만인 것과는 달리 결정화도가 약 50% 이상(이때 고결정성 폴리프로필렌의 밀도는 약 0.905g/cm^3 이상이다)인 것을 사용한다. 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌은 일반 범용 폴리프로필렌에 비해 입체 규칙성이 높기(high isotactic) 때문에 밀도, 용융 온도, 용융열 및 결정화 온도가 높은 특성을

보이며, 고강성, 고내열성, 고충격성, 내스크레치성(scratch resistance), 높은 치수안정성 등의 우수한 기계적 물성을 갖는다.

<27> 일반 범용 폴리프로필렌과 고결정성 폴리프로필렌을 구분하는 방법은 여러 가지가 있는데, 그 중에서 용융 온도, 결정화 온도, 결정화도, 아이소택티시티(isotacticity), 아탁틱(atatic) 분율 등을 기준으로 분류하는 것이 대표적 것이라 할 수 있다. 용융 온도 및 결정화 온도는 동적 주사 열량계(dynamic scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 측정하는데, 일반 범용 폴리프로필렌의 용융 온도가 160 내지 163℃이고 결정화 온도가 117 내지 120℃인데 비하여, 고결정성 폴리프로필렌의 용융 온도는 164℃ 이상이고 결정화 온도는 130℃ 이상의 높은 값을 보인다. 결정화도는 고분자 총중량에 대한 결정화된 부분의 중량을 백분율로 나타낸 것으로서 동적 주사 열량계 또는 엑스-레이 굴절기(x-ray diffractometer, XRD) 등을 이용하여 측정하는데, 결정화도가 약 50% 이상인 것을 고결정성 폴리프로필렌이라 한다. 폴리프로필렌의 아이소택티시티는 C^{13} NMR 등으로 측정하는데, 일반 범용 폴리프로필렌의 아이소택티시티가 93 내지 96%인데 비하여 고결정성 폴리프로필렌의 아이소택티시티는 약 95% 이상을 나타낸다.

<28> 또한, 크실렌(xylene)을 이용하여 폴리프로필렌의 아탁틱 분율을 측정하면, 일반 범용 폴리프로필렌의 경우는 5% 이상의 값을 나타내나, 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌은 5% 미만의 아탁틱 분율을 나타낸다.

<29> 따라서 본 발명에서 요구하는 성질을 만족시키는 미세 기공막을 제조하기 위해서는 사용되는 고결정성 폴리프로필렌으로는 결정화도가 50% 이상, 아이소택티시티가 95% 이상 및 아탁틱 분율이 5% 미만이며, 밀도 0.905g/cm^3 이상, 용융 온도 164℃ 이상 및 결정화 온도 125℃ 이상인 물성 중 어느 하나 이상을 만족하는 것을 사용하는 것이 바람직

하다. 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌의 상기 물성들은 독립적이기 보다는 상호 연관성이 있는 것으로서, 특히 상기 물성중 결정화도 및 아이소탁티시티는 본 발명의 미세 기공막에서 요구하는 물성을 충족시키는데 매우 중요하기 때문에 상기의 값을 만족시켜야 한다. 또한, 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 미세 기공막을 제조하는 경우 제조된 막을 통한 리튬 이온 등의 이온의 전도도를 향상시키기 위하여 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 제조되는 미세 기공막의 통기도는 500초/100cc 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 포함하는 리튬이온 전지용 격리막은 막의 안정성을 향상시키기 위하여 막 파단 온도가 높은 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 막 파단 온도가 163℃ 이상인 것이다.

<30> 즉, 상기 기술한 물성을 갖지 않는 폴리프로필렌을 사용하여 미세 기공막을 제조하는 경우에는 제조된 기공막의 기공의 균일성 및 다공성이 우수하지 않게 되어 기공의 투과 능력이 저하되는 문제가 있으므로 본 발명에서는 상기 기술된 물성들의 값들을 만족시키는 고결정성 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다.

<31> 상기 건식법을 사용하여 분리막을 제조하는 방법은 전술한 바와 같이 고분자 결정 부분을 일정한 방향으로 배향(orientation)시킨 후, 냉연신을 통해 상대적으로 약한 무정형 부분을 파열시켜 기공을 형성하는 방법이다. 따라서 제조되는 미세 기공막의 특성은 고분자 결정 부분의 균일한 배향 및 정도에 따라 결정될 뿐만 아니라, 또한 사용되는 고분자의 결정화도에 따라 크게 영향을 받는다고 판단되어 고결정성의 폴리프로필렌을 사용하여 제조되는 막의 투과 특성 및 기계적 물성을 향상시키고자 하였다.

<32> 즉, 본 발명에서는 결정화도가 50% 미만인 일반 범용 폴리프로필렌 대신 고결정성 폴리프로필렌을 사용함으로써 배향 정도가 향상되고 배향 균일도가 매우 우수한 특성을

갖는 미세 기공막을 제조하는데 사용한다. 따라서, 상기 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 제조된 기공막은 종래 기공막에 비해 매우 균일한 기공 크기 분포, 높은 기공 밀도 및 다공성을 갖게 됨으로써 향상된 투과(permeability) 물성을 가질 뿐만 아니라, 또한 폴리프로필렌의 높은 결정성으로 인하여 제조된 기공막은 향상된 기계적 물성을 갖는다.

<33> 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 제조된 기공막이 리튬이온 전지용 격리막으로 사용될 경우 통기도가 우수하여 투과도가 현저하게 향상되기 때문에 우수한 충전·방전 특성을 가지며, 특히 저온 특성이 우수하다는 장점을 갖게 되고, 고결정성 폴리프로필렌의 높은 용융 온도로 인하여 막의 파단 온도가 높아 전지의 안정성도 현저하게 향상된다는 장점이 있다.

<34> 또한, 본 발명의 미세 기공막은 용도에 따라 요구되는 물성을 충족시키기 위하여 상기 고결정성 폴리프로필렌을 단독으로 사용하여 제조하거나, 또는 고결정성 폴리프로필렌과 물성이 우수한 폴리올레핀 등의 화합물을 함께 적층(lamination) 또는 블렌딩(blending)하여 제조될 수도 있다. 본 발명에서 고결정성 폴리프로필렌과 함께 미세 기공막을 제조하기 위해서 사용되는 화합물로는 범용 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 에틸렌 프로필렌 고무(ethylene propylene rubber: EPR) 및 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머(ethylene propylene diene monomer: EPDM) 등의 에틸렌 프로필렌 공중합체 등을 1종 이상 사용할 수 있는데, 상기 폴리에틸렌의 경우에는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 등이 단독으로 또는 함께 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막 또는 상기 미세 기공막의 제조에 사용될 수 있는 화합물 1종 이상을 고결정성 폴리프로필렌에 적층 또는 블렌딩하여 제조된 미세 기공

막은 이온에 대한 전도성 등의 물성이 우수하여 리튬이온 전지용 격리막이나 리튬이온 폴리머 전지용 격리막에 사용할 수 있다. 상기 본 발명의 고정성 폴리프로필렌을 사용하여 제조되는 리튬이온 전지용 격리막의 통기도도 막을 통하여 리튬이온이 용이하게 전도되게 하기 위하여 500초/100cc 이하인 것이 바람직하다.

<35> 다음에는 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 사용하여 건식법에 의하여 미세 기공막을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

<36> 본 발명에서 고결정성 폴리프로필렌을 이용하여 미세 기공막을 제조하는 방법은 구체적으로 다음과 같다.

<37> (1) 원판 필름의 제조:

<38> 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 단독으로 또는 고결정성 폴리프로필렌이 포함된 폴리올레핀을 T-다이(T-die) 또는 원형관 다이(tubular die)가 부착된 압출기(extruder)를 이용하여 통상의 방법으로 원판 필름을 제조한다. 이때 압출 조건들은 미세 기공막의 제조에 사용되는 화합물에 따라 상이할 수 있으나, 압출 온도는 150 내지 300℃, 냉각 롤(roll) 온도는 0 내지 150℃, 권취 속도는 5 내지 100m/분으로 하는 것이 바람직하다.

<39> (2) 필름의 어닐링(annealing) :

<40> 상기 제조된 원판 필름의 결정화도 및 탄성 복원율을 높이기 위해 건조 오븐에서 폴리올레핀의 용융점 아래의 온도에서 어닐링시킨다. 상기 어닐링은 고결정성 폴리프로필렌보다 일반적인 폴리올레핀의 용융점이 낮기 때문에 사용되는 폴리올레핀의 용융점 이하에서 30초 내지 1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

<41> (3) 저온 연신 :

<42> 상기 어닐링한 필름을 롤(roll) 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 상온 이하의 온도에서 1축 또는 2축으로 연신시켜 미세 균열을 생성시킨다. 저온 연신의 연신율은 미세 기공의 형성 정도에 따라 변할 수 있으나, 10 내지 150%로 하는 것이 바람직하다.

<43> (4) 고온 연신 :

<44> 저온 연신된 필름을 롤 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 고분자의 용융점 아래의 온도에서 1축 또는 2축 연신시켜 막에 원하는 크기를 지닌 미세 기공을 형성시키고 기계적 물성을 부여한다. 상기 고온 연신 조건은 막의 원료에 따라 변할 수 있는데, 고온 연신 온도는 100 내지 200℃가 바람직하고 연신율은 30 내지 200%로 하는 것이 바람직하다.

<45> (5) 열 고정 :

<46> 상기 고온 연신된 필름을 필름 제조용 고분자의 용융점 이하에서 장력을 받은 상태 그대로 일정 시간 열 고정시켜 형성된 미세 기공을 안정화시킨다. 상기 열고정은 고온 연신 온도와 유사한 온도에서 약 1분 내지 1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

<47> 상기 본 발명의 미세 기공막을 제조하는 방법에서 사용된 단계들은 최적의 물성을 갖는 막의 제조에 대한 전체 공정을 설명한 것이며, 요구하는 최종 물성을 갖는 막에 따라 일부 단계를 생략하거나 막의 제조에서 일반적으로 사용되는 추가 공정을 부가할 수 있을 뿐만 아니라, 또한 상기 각 단계들의 순서를 변경시켜 막을 제조할 수도 있다.

<48> 상기 방법으로 제조된 미세 기공막에 대하여 통기도(air permeability), 기공도(porosity), 기공 크기(pore size), 무공화 온도(shut-down(SD) temperature), 막파단

온도(melt-integrity temperature) 등의 물성을 측정한다.

<49> 본 발명에 의해 제조된 미세 기공막은 종래 범용 폴리프로필렌으로 제조된 막에 비하여 매우 균일한 기공 크기 분포(pore size distribution), 높은 기공 밀도(pore density) 및 다공성(porosity)을 나타내기 때문에 투과성(permeability)이 향상되고 우수한 기계적 물성을 가지므로 일정한 두께로 압출하는 경우에는 전지용 격리막으로 사용할 수 있다. 특히 본 발명의 미세 기공막을 이용하여 리튬이온 폴리머 전지용 격리막을 제조하는 경우에는 일정한 두께로 제조된 본 발명의 미세 기공막의 양쪽 면에 겔 상의 고분자 전해질을 통상의 방법으로 코팅(coating)시켜 격리막을 제조한다. 상기 리튬이온 폴리머 전지용 격리막을 제조하는데 사용되는 고분자 전해질로는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리테트라에틸렌글리콜다이아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate) 등을 1종 이상 조합하여 사용하거나 또는 상기 화합물 2종 이상을 공중합시켜 제조되는 공중합체(copolymer)를 사용할 수 있다.

<50> [실시예]

<51> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 비교예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<52> (실시예 1)

<53> 고결정성 폴리프로필렌을 이용한 미세 기공막의 제조

<54> 용융 지수(melt index)가 2.0g/10분, 밀도가 0.91g/cc, DSC를 이용하여 측정된 용융 온도가 167℃, 결정화 온도가 135℃, 결정화도가 58%, C¹³ NMR로 측정된 아이소택티시티가 98.5%, 크실렌으로 녹인 후 측정된 아탁틱 분율이 약 2%인 고결정성 폴리프로필렌을 미세 기공막의 원료로 사용하였다. 상기 고결정성 폴리프로필렌을 압출 온도가 220℃인 T-다이가 부착된 일축 압출기(single screw extruder) 및 권취 장치의 냉각 롤(roll) 온도가 70℃이고 권취 속도가 50m/분인 권취 장치(take-up device)를 사용하여 원판 필름(precursor film)을 제조하였는데, 이때 제조된 원판 필름의 권취비(draw down rate: DDR)는 90였다. 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 160℃에서 1시간 동안 어닐링시켰다. 어닐링된 필름을 롤 연신 방식을 이용하여 상온에서 초기 길이에 대해 50%의 연신 배율로 1축 연신시켰다. 상온 연신을 수행한 후, 롤 연신 방식을 이용하여 140℃에서 100%의 연신 배율로 고온 1축 연신시키고 140℃에서 장력을 받은 상태로 약 10분 동안 열 고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 상기 수득된 미세 기공막의 물성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 기공막의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진 결과를 도 1에 나타내었다.

<55> (실시예 2)

<56> 고결정성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 적층으로 구성된 미세 기공 막의 제조

<57> 상기 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 고결정성 폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌을 원판 필름의 원료로 사용하였다. 상기 고밀도 폴리에틸렌의 용융 지수는 0.3g/10분이고 밀도는 0.964g/cc였다. 상기 실시예 1과 동일한 압출기, T-다이 및 권취 장치를

이용하여 원판 필름을 제조하였는데, 폴리에틸렌의 경우 압출 온도는 210℃이고, 권취 장치의 냉각 롤 온도는 80℃이고 권취 속도는 50m/분이었으며, 이때 제조된 원판 필름의 권취비는 90이었다. 상기 제조된 고결정성 폴리프로필렌 및 고밀도폴리에틸렌 원판 필름은 각각의 두께가 10 μ m였다. 상기 제조된 두 원판 필름을 온도가 130℃이고 압력이 50kg/cm²인 프레스(press)를 이용하여 고온에서 폴리프로필렌/고밀도 폴리에틸렌/폴리프로필렌의 순서로 적층시켰다. 적층된 원판 필름을 상기 실시예 1과 동일한 건조 오븐에서 약 1 시간 동안 125℃에서 어닐링시켰다. 어닐링된 필름을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 상온에서 50%, 125℃에서 100%의 연신 배율로 1축 연신 시킨 후, 온도 125℃에서 장력을 받은 상태로 약 10분 동안 열 고정시키고 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 상기 수득된 미세 기공막의 물성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<58> (실시예 3)

<59> 고결정성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 블렌드로 구성된 미세 기공막의 제조

<60> 상기 실시예 1 및 2에서 사용된 것과 동일한 고결정성 폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌을 폴리프로필렌/고밀도 폴리에틸렌의 조성비가 70/30 중량%로 블렌드시켜 원판 필름의 원료로 사용하였다. 상기 실시예 1과 동일한 압출기, T-다이 및 권취 장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였는데, 압출 온도는 210℃이고, 권취 장치의 냉각 롤 온도는 80℃이고 권취 속도는 50m/분이었으며, 이때 제조된 원판 필름의 권취비는 90였다. 상기 얻어진 원판 필름을 실시예 2와 동일한 건조 오븐에서 약 1 시간 동안 125℃에서 어닐링시켰다. 어닐링된 필름을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 상온에서 50%, 125℃에서 100%의 연신 배율로 1축 연신 시킨 후, 온도 125℃에서 장력을 받은 상태로 약 10분 동안 열 고정시키고 냉각하여 미세 기공 막을 제조하였다. 상기 수득된 미세 기공막의 물

성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<61> (비교예 1)

<62> 범용 폴리프로필렌을 이용한 미세 기공막의 제조

<63> 용융지수가 2.0g/10분이고, 밀도가 0.90g/cc이고, DSC를 이용하여 측정된 용융 온도가 162℃이고, 결정화 온도가 119℃이고, 결정화도가 48%이고, C¹³ NMR로 측정된 아이소타كت시티는 95%이고 크실렌으로 녹인 후 측정된 아탁틱 분율이 약 6%인 범용 폴리프로필렌을 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 미세 기공막을 제조하였다. 상기 수득된 미세 기공막의 물성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 기공막의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진 결과를 도 2에 나타내었다.

<64> 【표 1】

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1
두께(μm)	25	25	25	25
공경(pore size, μm)	0.3 x 0.1	0.3 x 0.1	0.3 x 0.1	0.2 x 0.1
기공율(porosity, %)	48	42	44	37
통기도(sec/100cc)	160	380	310	530
무공화온도(℃)	165	135	134	161
막파단온도(℃)	168	168	168	163

<65> 상기 표 1의 물성 측정은 다음 기준에 의해서 수행하였다.

<66> 통기도 : JIS P8117 기공도 : ASTM D2873 기공 크기 : SEM, TEM

<67> 상기 표 1에서 보는 바와 같이 실시예 1의 고결정성 폴리프로필렌을 이용하여 제조한 막의 통기도 및 기공율이 일반 범용 폴리프로필렌을 이용하여 제조된 비교예 1의 막에 비하여 현저하게 향상되었음을 알 수 있고, 전지용 격리막으로 사용시 중요하게 고려

되는 막과단 온도가 높게 나타남을 볼 수 있다. 또한, 도 1 및 2의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌을 사용해서 제조된 미세 기공막의 경우가 범용 폴리프로필렌을 사용하여 제조한 기공막에 비하여 막의 기공 크기의 균일성 및 기공 밀도가 현저하게 높음을 알 수 있다.

<68> 상기 표 1에서 보는 바와 같이 상기 실시예 2에서 제조된 적층체 막은 비교예 1의 범용 폴리프로필렌으로부터 제조된 막보다 막의 통기도 및 기공율이 우수함을 알 수 있고, 특히 폴리프로필렌에 의해 결정되는 막과단 온도가 높게 나와 전지 안정성 측면에서 매우 유리함을 알 수 있다.

<69> 상기 실시예 3에서 제조된 막도 비교예 1에서 제조된 막보다 막의 통기도 및 기공율이 우수함을 알 수 있고, 막과단 온도도 상기 실시예 2의 적층체로 구성된 막의 경우와 유사하게 높은 값을 보여 전지 안정성 측면에서 매우 유리함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<70> 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막의 제조방법에 의하여 제조된 미세 기공막은 매우 균일한 기공 크기 분포, 높은 기공 밀도 및 다공성을 가지기 때문에 우수한 투과 물성 및 기계적 물성을 갖는 전지용 격리막, 특히 리튬이온 또는 리튬이온 폴리머 전지용 격리막으로 사용될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

결정화도가 50% 이상, 아이소택티시티가 95% 이상 및 아탁틱 분율이 5% 미만이며, 밀도 0.905g/cm^3 이상, 용융 온도 164°C 이상 및 결정화 온도 125°C 이상으로 이루어진 물성 중 어느 하나 이상을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌의 미세 기공막.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

범용 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상을 더욱 포함하는 미세 기공막.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서,

통기도가 500초/100cc 이하인 미세 기공막.

【청구항 4】

a) 결정화도가 50% 이상, 아이소택티시티가 95% 이상 및 아탁틱 분율이 5% 미만이며, 밀도 0.905g/cm^3 이상, 용융 온도 164°C 이상 및 결정화 온도 125°C 이상으로 이루어진 물성 중 어느 하나 이상을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌의 원판 필름을 제조하는 단계;

b) 상기 원판 필름을 어닐링하는 단계;

- c) 상기 어닐링된 원판 필름을 저온 연신하는 단계;
- d) 상기 저온 연신된 필름을 고온 연신하는 단계; 및
- e) 상기 고온 연신된 필름을 열고정시키는 단계

를 포함하는 미세 기공막의 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

범용 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상을 더욱 포함하는 미세 기공막의 제조방법.

【청구항 6】

결정화도가 50% 이상, 아이소택티시티가 95% 이상 및 아탁틱 분율이 5% 미만이며, 밀도 0.905g/cm^3 이상, 용융 온도 164°C 이상 및 결정화 온도 125°C 이상으로 이루어진 물성 중 어느 하나 이상을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌의 리튬이온 전지용 격리막.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

범용 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상을 더욱 포함하는 리튬이온 전지용 격리막.

【청구항 8】

제6항 또는 제7항에 있어서,

통기도가 500초/100cc 이하인 리튬이온 전지용 격리막.

【청구항 9】

제6항 또는 제7항에 있어서,

막 파단 온도가 163℃ 이상인 리튬이온 전지용 격리막.

【청구항 10】

결정화도가 50% 이상, 아이소탁티시티가 95% 이상 및 아탁틱 분율이 5% 미만이며, 밀도 0.905g/cm³ 이상, 용융 온도 164℃ 이상 및 결정화 온도 125℃ 이상으로 이루어진 물성 중 어느 하나 이상을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌의 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

범용 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상을 더욱 포함하는 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

【청구항 12】

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 격리막 양쪽 면에 겔 상의 고분자 전해질을 코팅하여 제조된 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

【청구항 13】

제10항 또는 제11항에 있어서,

통기도가 500초/100cc 이하인 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

【청구항 14】

제10항 내지 제12항에 있어서,

막 파단 온도가 163℃ 이상인 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

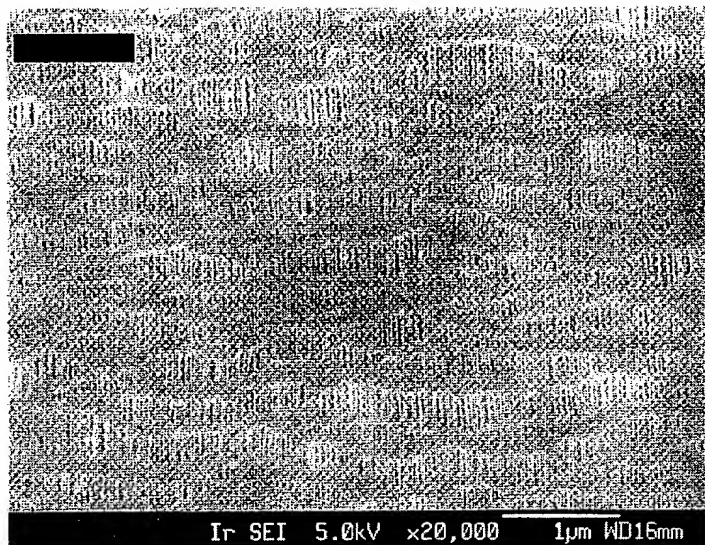
【청구항 15】

제12항에 있어서,

상기 겔 상의 고분자 전해질이 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라에틸렌글리콜다이아크릴레이트 및 이들 2종 이상을 포함하는 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상인 리튬이온 폴리머 전지용 격리막.

【도면】

【도 1】



【도 2】

